

# VOJNOTEHNIČKI

## glasnik

YU ISSN 0042-8469



2  
1987



## IZDAVAČKI SAVET:

General-major,  
mr VLADAN ŠLJIVIĆ, dipl. inž.  
(predsednik)

Pukovnik,  
dr ALEKSANDAR RADOVIĆ, dipl. inž.

Pukovnik,  
mr ZVONIMIR TONKOVIĆ, dipl. inž.  
(zamenik predsednika)

Pukovnik,  
LJUBODRAG PAVLOVIĆ, dipl. inž.

Profesor,  
dr JOVAN TODORVIĆ, dipl. inž.

Pukovnik,  
BORIS JURKOVIĆ—PERISA, dipl. inž.

Pukovnik,  
BORDE ĐUKIĆ, dipl. inž.  
dr PETAR RADIČEVIĆ, dipl. inž.

Pukovnik,  
VELJKO KOSOVAR

Pukovnik,  
dr KRSTO DRAČA, dipl. inž.

Pukovnik,  
mr MILAN ZAKLAN, dipl. inž.

Pukovnik  
dr DOBRICA PETRIĆ, dipl. inž.

Potpukovnik,  
MIROSLAV ČOJBAŠIĆ, dipl. inž.  
(sekretar)

Potpukovnik,  
SRETEN ILIĆ, dipl. inž.  
AVDO ABLAKOVIĆ, dipl. inž.

Kapetan I klase,  
MILAN MIJAILOVIĆ, dipl. inž.

Kapetan I klase,  
MILAN BOSNIĆ, dipl. inž.

Kapetan I klase,  
RADOLJUB DOŠIĆ, dipl. inž.

Kapetan,  
MIRKO CULIBRK, dipl. inž.

Kapetan,  
ĐORDE PELEMIŠ, dipl. inž.

Kapetan,  
DRAGO STUPAR, dipl. inž.

## GLAVNI I ODGOVORNI UREDNIK

Potpukovnik,  
MIROSLAV ČOJBAŠIĆ, dipl. inž.

## SEKRETAR REDAKCIJE DRAGICA KAMENICA

ADRESA REDAKCIJE: VOJNOTEHNIČKI GLASNIK — Beograd, Svetozara Markovića 70, VE-1; Telefon: centrala 656-122, lokal: odgovorni urednik 22-976, sekretar 23-156; pretplata 32-937, žiro račun: Vojnoizdavački i novinski centar (za Vojnotehnički glasnik) 60823-6415 Beograd, Godišnja pretplata: za pojedince — 600 din. a za ustanove, organizacije udruženog rada i druge organizacije — 1 800 din. Rukopisi se ne vraćaju. Štampa: OOUR Štamparija „Slobodan Jović“, Stojana Protića 52, Beograd.

YU ISSN 0042-8469

IZDAJE

SAVEZNI SEKRETARIJAT ZA NARODNU ODBRANU

## STRUČNI ČASOPIS JUGOSLOVENSKE NARODNE ARMIJE

*Mr Rose Smileškom, kapetanu,  
dipl. inž., na saradnju u ovom  
broju časopisa.*

*Predsed  
28.4.1987*



*Glavni i odgovorni urednik  
Potpukovnik  
Miroslav Čojbašić, dipl. inž.*

## VOJNOTEHNIČKI glasnik



2

GODINA XXXV • MART—APRIL 1987.

Dr. Vladimir Vujičić,  
potpukovnik, dipl. inž.  
Dr. Radmila Radeka,  
vojni službenik I klase,  
dipl. inž.  
Mr. Rose Smileski,  
kapetan, dipl. inž.  
Alojz Zibert,  
kapetan I klase, dipl.  
inž.

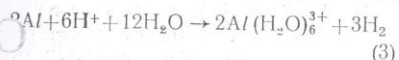
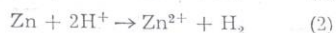
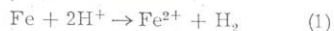
## Određivanje brzine korozije metala metodom brojanja mjehurića vodika

### Uvod

Poznato je da se na nekim tehničkim metalima, na primjer željezu, cinku i aluminiju, proces korozije u kiselom mediju odvija uz izdvajanje vodika, odnosno uz vodikovu depolarizaciju. Ta koder, ima slučajeva, primjerice kod amfoternih metala, da se u lužnatom mediju proces korozije odvija uz izdvajanje vodika.

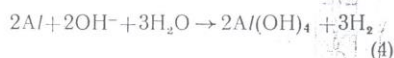
U kiselinama koje nemaju oksidacijski karakter, brzina korozije metala raste sa povećanjem koncentracije kiseline do onih vrijednosti kod kojih dolazi do izraženijeg međuionskog djelovanja i smanjenja aktiviteta iona. Zbog ovoga fenomena, u području viših koncentracija, koje ovisi od prirode kiseline, brzina korozije pokazuje tendenciju usporavanja.

U kiselim sredinama korozija željeza, cinka i aluminija, na primjer, odvija se uz izdvajanje vodika prema slijedećim bruto-jednadžbama:



Brzina korozije na metalima, koji u lužnatom mediju korodiraju uz izdvajanje vodika, funkcija je koncentracije  $\text{OH}^-$  iona u otopini, odnosno sa povećanjem koncentracije lužine raste brzina

korozije. U našim ranijim radovima [1, 2], detaljnije je studiran proces korozije aluminija u širem području pH, odnosno u kiselom i lužnatom mediju. U lužnatom mediju aluminij korodira uz izdvajanje vodika prema jednadžbi:



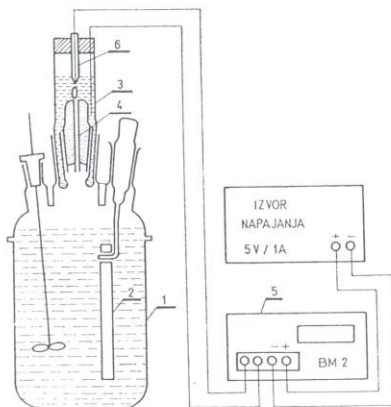
Jednadžbe 1, 2, 3, 4 pokazuju da se brzine korozije metala koji korodiraju uz izdvajanje vodika, bilo u kiselom, bilo u lužnatom mediju, mogu odrediti preko količine izdvojenog vodika. Klasični postupak mjerenja količine korozijom izdvojenog vodika sastoji se u prikladnom sakupljanju vodika u mjernoj posudi — bireti. U novije vrijeme pristupilo se izradi aparature za brojanje mjehurića vodika izdvojenog tokom procesa korozije [3, 4, 5]. U ovom radu prikazana je naša modificirana izvedba aparature za brojanje mjehurića, a ujedno bit će dati i rezultati mjerenja brzine korozije niskolegirano g željka nionikrala —40 u sulfatnoj otopini, u širem području pH. Radi usporedbe i testiranja ove metode, određivana je brzina korozije i klasičnom metodom mjerenjem gubitka mase.

### Aparatura za brojanje mjehurića vodika

Brojanje korozijom nastalih mjehurića vodika vršeno je u aparaturi koja

je shematski prikazana na slici 1. U sklopu aparature upotrebljena je adaptirana reakciona posuda od 1000 ml, na kojoj se koriste tri otvora sa brušenim spojevima. Na središnji otvor postavljena je posudica za izdvajanje mjehurića vodika, na drugom otvoru nosač uzorka, a na trećem brušeni čep. Kroz treći otvor moguće je postaviti mješalicu ili, po potrebi, vršiti punjenje, odnosno korekciju otopine.

Posudica za izdvajanje mjehurića vodika smještena je na brušenom spoju adaptiranom za ova mjerejna. Sa unutrašnje strane brušenog spoja nalazi se manji spoj, koji služi kao nosač injekcijske igle promjera 0,6 mm.



Sl. 1. Aparatura za brojanje mjehurića vodika

1 — reakciona posuda; 2 — metalni uzorak; 3 — posudica za izdvajanje mjehurića; 4 — injekcijska igla; 5 — brojač mjehurića; 6 — bakarna elektroda

Za brojanje mjehurića vodika korišten je za tu svrhu izrađen uređaj BM2 (slika 2). Uređaj troši 600 nA, pa je za njegov rad potreban izvor istosmjerne struje od 5V/1A. Ujedno, ovaj izvor napaja i elektrode za registraciju mjehurića.

Princip rada uređaja za brojanje mjehurića sastoji se u tome da izdvojeni mjehurići vodika vrše promjenu električnog otpora između elektroda, koje se nalaze u otopini. Taj otpor ovisi o razmaku elektroda i sastavu otopine, a kreće se od 500 k $\Omega$  do 1 M $\Omega$ . Promjena otpora, koja nastaje uslijed prolaza mjehurića vodika, kreće se između 10—50 k $\Omega$ . Na taj način, na ulaznom sklopu, koji predstavlja otporni djelitelj, dobiva se informacija o prolazu mjehurića — napona oko 30 mV. Ta informacija, koja je utisnuta u signal od 1 do 25 V, dovodi se istosmjerno na niskopropusni filter i na jedan od ulaza u komparator. Granična frekvencija filtera je ispod najniže očekivane frekvencije mjehurića. Time se iz izvornog signala izdvaja samo jednosmjerna informacija, kao referentni napon koji se dovodi na drugi ulaz komparatora. Na izlazu komparatora dobiva se pojačan signal koji predstavlja informaciju o prolazu mjehurića. Signal je, najčešće, izobličen usled različitih načina kretanja mjehurića između elektroda, pa je zato potrebno izvršiti uobličavanje signala. To se postiže monostabilnim multivibratorom, koji vrši proširenje signala i eliminira šum u izlaznom signalu. Dobiveni izlazni signal predstavlja taktni ulaz u brojač, čija je mogućnost brojanja do 99999. To je i najveći broj koji se može postići u toku osam sati neprekidnog ispitivanja pri najbržoj reakciji izdvajanja vodika. Da bi se rezultat mogao prikazati na „displayu“, signali iz brojača vode se preko „dekodera-drivera“ na sedamsegmentni „display“.

Analogni dijelovi uređaja (komparator, niskopropusni filter) realizirani su sa operacionim pojačalom II-747, za koje je potrebno napajanje od  $\pm 5$  V. Pošto se uređaj napaja iz jednog izvora, realiziran je pretvarač napona +5 V u -5 V sa zajedničkim izvorom. Ovaj sklop je realiziran sa „555 time-



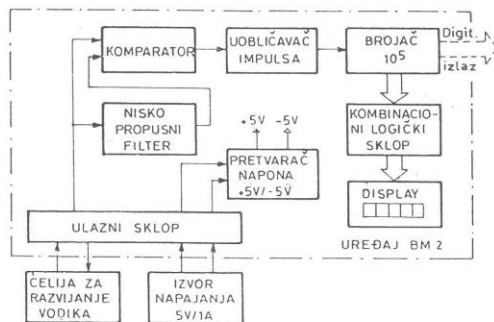
rom" u spoju stabilnog multivibratora i diodnom pumpom.

Digitalni dijelovi uređaja (uobičajeni impuls, brojač, kombinacioni logički sklop, „display“) realizirani su u TTL tehnologiji sa integralnim krugovima serije 74, koji se napajaju direktno iz izvora 5 V. Potrošnja uređaja ovisi pretežno o upotrebljenim „displayima“. Pošto su u ovom slučaju izabrani

ča. Iz injekcijske igle plin izlazi u obliku mjehurića koji povećavaju električni otpor između elektroda, što se registrira na mjernom instrumentu.

#### Analiza rezultata mjerenja

Korozija niskolegiranog čelika ispitivana je u pH području od 0,5 do 4,0.



Sl. 2. Blok-shema uređaja za brojanje mjehurića vodika

„displayi“, koji nemaju u sebi „deko-driver“, potrošnja je u granicama 600 mA.

Za ispitivanje je korišten uzorak niskolegiranog čelika (Nionikral 40), radne površine 1 dm<sup>2</sup>. Na jednom kraju uzorka napravljen je otvor promjera 3 mm, čime je omogućeno vješanje za odgovarajući nosač. Priprema uzorka za ispitivanje vršena je mehaničkim putem — brušenjem pomoću brusnog papira finoće 600, a zatim odmašćivanjem u acetonu.

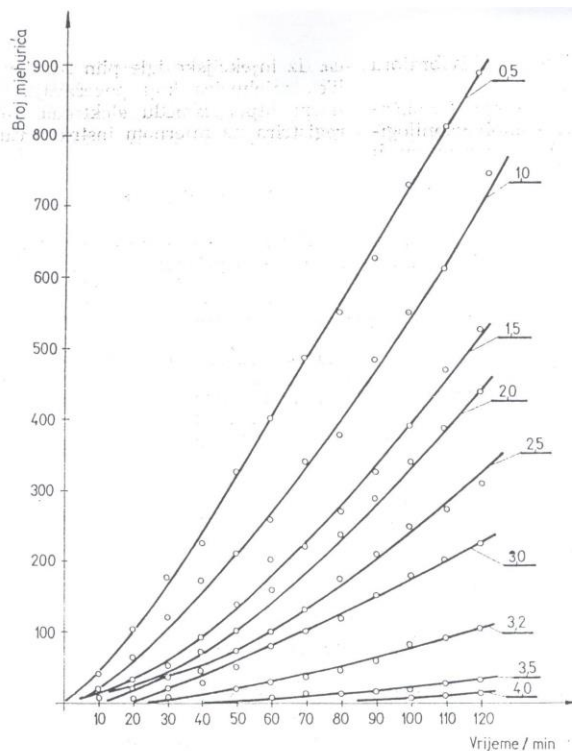
Postupak mjerenja sastojao se u tome da je prvo pripremljena otopina određenog pH, koja je zatim ulivena u reakcionu posudu. Odmah nakon postavljanja uzorka i zatvaranja reakcione posude, kratko je propuštan plin dušika kroz reakcionu posudu, čime je izbegnuto da se izdvojeni vodik troši za stvaranje predtlaka. Iz reakcione posude plin je usmjeravan kroz injekcijsku iglu u posudicu za izdvajanje mjehuri-

Kod svake pH vrijednosti, mjehurići vodika brojani su u vremenskim intervalima od 10 minuta u periodu od dva sata. Rezultati mjerenja prikazani su grafički (slika 3).

Iz dijagrama se vidi da se sa povećanjem pH vrijednosti otopine smanjuje broj izdvojenih mjehurića vodika do pH=4,5 gdje za 2 sata nije registriran ni jedan mjehurić.

U početku procesa korozije brzina izdvajanja vodika raste sa vremenom, da bi se nakon 20—30 min uspostavila konstantna brzina reakcije, odnosno brzina izdvajanja vodika. Osim toga, sa povećanjem pH vrijednosti ispitivane otopine potreban je sve veći vremenski period za izdvajanje prvog mjehurića zbog sve manje brzine korozije.

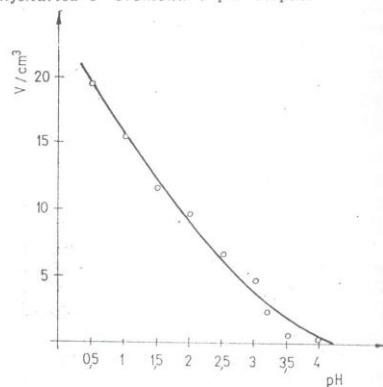
Da bi se mogla odrediti brzina korozije preko količine izdvojenog vodika, određen je volumen 100 izdvojenih mjehurića, a izračunat je po jednadžbi plinskog stanja, uz korekciju tlaka u



Sl. 3. Ovisnost broja izdvojenih mjehurića o vremenu i pH otopine

cilindru za skupljanje vodikovog plina. Ovako određen volumen za 100 izdvojenih mjehurića vodika iznosio je  $2,2 \text{ cm}^3$ . Na osnovu ovog podatka izračunat je volumen vodika izdvojen za isto vrijeme (dva sata) za svaku pH vrijednost ispitivane otopine. Dobivene vrijednosti volumena za čitavo ispitivano područje pH prikazane su grafički na slici 4. Iz dijagrama se vidi da se sa povećanjem pH smanjuje volumen izdvojenog vodika. Najveći volumen dobiven je kod  $\text{pH}=0,5$ , a najmanji kod  $\text{pH}=4,0$ .

Na osnovu jednačbe 1 i volumena izdvojenog vodika izračunate su količine otopljenog željeza u sulfatnoj kiselini i određena brzina korozije u  $[\text{mm} \cdot \text{god}^{-1}]$ .

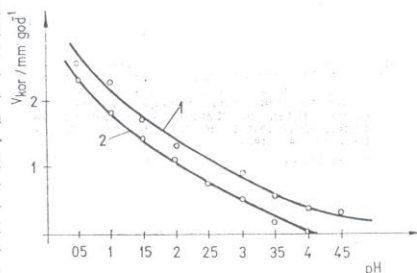


Sl. 4. Volumen izdvojenog vodika u funkciji pH otopine

Radi utvrđivanja pouzdanosti metode brojanja mjehurića vodika, određena je i brzina korozije niokrala 40, metodom gubitka mase u istom mediju i pri istim pH vrijednostima. Ispitivanja su vršena na uzorcima površine  $1 \text{ dm}^2$ . Uzorci su držani u ispitivanoj otopini sulfatne kiseline 2 sata. Nakon vadeanja iz otopine, sa uzoraka je skidan korozioni produkt 10%/t-nom sulfatnom kiselinom, inhibiranom arsenovim trioksidom. Inhibirana sulfatna kiselina kojom je skinut korozioni produkt pripojena je osnovnom elektrolitu u kojem je nakon toga određena količina korozijom otopljenog željeza kolorimetrijskom metodom i izračunata brzina korozije u  $[\text{mm} \cdot \text{god}^{-1}]$ . Na dijagramu (slika 5), prikazane su usporedno ovisnosti brzina korozije, a pH otopine određene metodom brojanja mjehurića i metodom gubitka mase. Kako se vidi, ove ovisnosti kod obe metode imaju isti tok. Naime, sa porastom pH otopine, brzina korozije pada samo što su vrijednosti brzina korozije određenih metodom brojanja mjehurića vodika nešto niže od onih određenih metodom gubitka mase. Do ovih razlika dolazi, vjerojatno, zbog eksperimentalnih objektivnih grešaka i jedne i druge metode, odnosno kod metode gubitka mase može se, skidanjem korozionog produkta inhibiranom sulfatnom kiselinom, otpiti i nešto željeza, a kod metode brojanja mjehurića vodika zbog vjerojatnog otapanja vodika u elektrolitu, iako je on prethodno zasićen, efektivno se izbroji manje mjehurića. Međutim, ova metoda ima prednost nad metodom mjerenja gubitka mase, jer je veoma brza i jednostavna, a daljnjim usavršavanjem aparature, mjerenja će se još više pojednostaviti.

Nadalje, ispitivanja su pokazala da se metodom mjerenja broja mjehurića može pratiti korozija nionikrala u sulfatnoj kiselini do  $\text{pH}=4$ , što je u skladu sa literaturnim podatkom [6] koji ukazuje na to da se do  $\text{pH}=4$  korozija željeza odvija uz vodikovu depolarizaciju.

Metodom mjerenja gubitka mase mogu se, međutim, odrediti brzine korozije u čitavom području pH, bez ob-



Sl. 5. Ovisnost brzine korozije o pH otopine  
1 — po metodi gubitka mase; 2 — po metodi brojanja mjehurića vodika

zira na mehanizam procesa, dok se metodom brojanja mjehurića vodika mogu odrediti brzine korozije samo za procese uz vodikovu depolarizaciju.

#### Zaključak

Prikazana je izvedba aparature za brojanje mjehurića vodika koji se izdvaja procesom korozije na metalima koji korodiraju uz vodikovu depolarizaciju.

Radi testiranja pouzdanosti aparature, određivana je brzina korozije niskolegiranog čelika nionikral 40 u sulfatnoj kiselini ovom metodom i radi usporedbe klasičnom metodom gubitka mase.

Vrijednosti brzina korozije u funkciji pH sulfatne kiseline, određene i jednom i drugom metodom vrlo su bliske. Razlike se mogu pripisati eksperimentalnim greškama metoda.

Ova ispitivanja pokazuju da se prikazanom aparaturom za brojanje mjehurića vodika mogu pouzdano, vrlo jednostavno i brzo odrediti brzine korozije metala, koji korodiraju uz izdvajanje vodika. Ova metoda posebno je prikladna za brze procese korozije.



# Literatura:

- [1] Vujčić V., Lovreček B.: Uticaj pH na brzinu korozije aluminija, Knjiga na trudovite od II jugoslovenski simpozij za elektrohemiju, Univerzitet „Kiril i Metodij“, Skopje, 1981., str. 293.
- [2] Vujčić V., Lovreček B.: A Study of the Influence of pH on the Corrosion Rate of Aluminium, Surface Technology, 25 (1985) 49.
- [3] Hadži-Jordanov S. A., Nikolovski N., Dracal D. M.: Eliminiranje na difuzionot potencial pri opredelivanje na pH zavisnosta na cinkovata elektrodna reakcija vo Kiseli rastvor, Bilten na Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet „Kiril i Metodij“, Skopje, Tom IV, 43, 1978.
- [4] Hadži-Jordanov S. A.: A Technique for Fast

- [5] Vujčić V., Lovreček B., Zibert A.: Mogućnost praćenja korozije aluminija elektronskim brojanjem mjehurića izdvojenog vodika, Zbirka referata, 7., savjetovanja o dostignućima i tendencijama razvoja na području zaštite materijala i industrijskog finiša, Savez inženjera i tehničara za zaštitu materijala Hrvatske, Zagreb, 1984, str. 100.
- [6] Tomaševič N. D.: Teorija korozije i zaštita metalov, A. N. SSSR, Moskva, 1960.
- [7] Račev H., Stefanova S.: Spravočnik po korroziji, Mir, Moskva, 1982.